

323477



323477

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de RALPH W. BUETOW

con domicilio en 1330 Third Street, City of Wausau, Wisconsin  
Estados Unidos  
de nacionalidad Norteamericana

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES ACUO-  
-SAS IMPURAS".

de la que es inventor, El Solicitante.

Reivindicándose la prioridad de las Patentes depositadas  
en Estados Unidos el 23 de Febrero de 1.965 bajo el número  
434.686; y el 3 de Mayo de 1.965 bajo el N° 452.650.

323477



El agua dulce es producida a partir del agua del mar por el procedimiento de extracción por solventes de este invento. Los disolventes utilizados en el procedimiento convierten al agua producida en potable y adecuada para el consumo humano o uso agrícola y las temperaturas de extracción tienen casi la temperatura ambiente del océano para proporcionar agua dulce más económicamente que la proporcionada por los procedimientos de evaporación o congelación. En el proceso puede ser usada agua de concentración salina igual a la de cualquier océano del mundo haciendo el procedimiento más utilitario que los procedimientos de electrodiálisis, intercambio de iones o filtración por membrana semipermeable, los cuales pueden utilizarse para producir agua dulce solamente a partir de agua que tenga un contenido salino inferior al del agua del mar. Una planta para llevar a la práctica este invento puede ser de cualquier tamaño hasta una capaz de producir millones de galones de agua dulce diariamente y puede ser situada económicamente en relación próxima a los centros principales de población del mundo o en tierras desérticas potencialmente cultivables adyacentes a los océanos del mundo.

El procedimiento se realiza introduciendo en primer lugar un disolvente oxycíclico, como el descrito más adelante, dentro del agua del mar, con o sin introducción adicional de otro agente que puede ser preferentemente una pequeña cantidad de gas condensable, para originar dos fases salinas líquidas de diferente salinidad que forman o precipitan una fase sólida

323477

23



de sal y después separar las fases y tratar las  
fases líquidas para recuperar el disolvente añadien-  
do bien un disolvente de destilación azeotrópico y  
destilando el azeotropo o preferentemente añadien-  
do un segundo disolvente de extracción, preferente-  
mente una cantidad mayor de gas condensable origi-  
nando la formación de una fase salina y una fase no  
salina, después de la separación de cuyas fases un  
gas condensable puede ser expelido por calentamien-  
to y/o reducción de presión, todo ello con objeto  
de proporcionar un método más económico que el cono-  
cido actualmente para convertir el agua del mar en  
agua dulce adecuada para el uso y consumo a gran es-  
cala agrícola, industrial y de agua potable.

El invento se ilustra en los dibujos que se acom-  
pañan, en los que:

La figura 1 es un gráfico esquemático de circu-  
lación del procedimiento de este invento.

La figura 2 es un gráfico de cristalización del  
disolvente para trioxano-s.

En el procedimiento de extracción por disolven-  
te-disolvente las fases formadas por la introducción  
de un primer disolvente en un recipiente de extrac-  
ción son retiradas como dos corrientes componentes,  
como aquí una comprendiendo agua que no tiene más de  
aproximadamente un 0,03 % por peso de sal residual,  
y la otra comprendiendo agua salada concentrada (sal-  
muera), si el procedimiento de extracción múltiple  
que usa agua del mar se emplea, con la separación  
del disolvente de las corrientes siendo realizada



323477

subsecuentemente introduciendo en una corriente un  
 segundo disolvente que aquí es preferiblemente un gas  
 condensado para convertir al agua y al primer disol-  
 vente en sustancialmente inmiscibles ompara hacer  
 5 posible que se forme un azeotropo con la destilación  
 azeotropica.

Los disolventes adecuados para uso en este in-  
 vento para que realicen la separación inicial de las  
 fases salinas del agua del mar son aquellos que tienen  
 10 relaciones de solubilidad mutuas y dobles con el agua  
 salina en que ocurren grandes diferencias de salini-  
 dad entre fases de la solución; los componentes oxa-  
 cíclicos tales como el dioxano,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$   
 o  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , trioxano-s,  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O}$ ,  
 15 trioxepano,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O}$ , tetraoxocano,  
 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O}$  y homólogos y sustituyentes  
 alquilos inferiores y substituyentes oxy de los mismos  
 son convenientes, teniendo los disolventes más pre-  
 20 feridos propiedades combinadas de baja toxicidad, ele-  
 vada estabilidad bajo temperaturas de vaporización y  
 condiciones de presión, baja constante de hidrólisis  
 y actividad no corrosiva de forma que los usos fina-  
 les, para los que el agua producida es adecuada, no  
 25 sean restringidos. El trioxano-s ( es decir, simétrico;  
 la estructura molecular asimétrica del  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$   
 no se registra en los textos de química ) es un di-  
 solvente preferido para el uso aquí, sólo, y en com-  
 binación sinérgica con una menor proporción de tri-  
 30 oxepano (descrito en las patentes de los U.S. 2.475



323477

y 2.625,569 ) el trioxano funde a 61°C, tiene una constante de hidrólisis de  $5,3 \times 10^{-7}$ ; es soluble desde 21,1 gm /100 cc. de solución de agua a 25°C hasta la total miscibilidad en agua caliente, se vaporiza bajo presión atmosférica a 115°C no mostrando descomposición comensurable a 200°C, durante dos horas, no es hidrolizado en solución de ácido débil y es de muy baja toxicidad. A la presión atmosférica el trioxano-s de concentraciones por encima de aproximadamente el 5% (cinco) se cristalizará procedente de disoluciones acuosas a 48°C aproximadamente y destilará como una mezcla constante de ebullición de aproximadamente 31 70% de trioxano-s y 30% de agua a unos 91°C; la adición de otro disolvente como agente puede realizar la reducción de la temperatura de cristalización y la temperatura de destilación, a saber, a la presión atmosférica con dióxido de carbono añadido la temperatura de cristalización puede ser reducida a 30°C o menos y con hexano añadido, la temperatura de destilación puede reducirse a unos 70°C. El trioxano-s es estable y utilizable aquí con presiones que van desde las sub-atmosféricas hasta 70 atmósferas o más.

La recuperación del disolvente utilizado para separar las fases salinas de la solución de agua puede realizarse por medios de un segundo disolvente usando un disolvente inmiscible de agua no polar, por ejemplo, dicloruro de etileno o cloruro de metileno, o puede realizarse usando un gas condensado tal como por ejemplo el óxido nitroso, dióxido de carbono, o

323477



dióxido de azufre, o puede realizarse por destilación axeotrópica, por ejemplo con hexano añadido para reducir la temperatura de destilación.

Los compuestos oxa-cíclicos, es decir, compuestos de estructura en anillo cerrado que comprenden enlaces múltiples ( -C-O-C ), son preferidos para uso aquí como disolventes para realizar la separación de las fases salinas aquéllos que tienen estructura acíclica porque se cree que el enlace del hidrógeno del es promovido por enlaces de eter y en estructuras moleculares cíclicas el enlace de hidrógeno es esencialmente completo internamente de forma que las agregaciones de enlace cruzado de moléculas o polimeros se evita sustancialmente; la configuración estérica del trioxano-s en el que los átomos de oxígeno y los átomos de carbono están agrupados independientes mutuamente en planos sin intersección se cree que favorece particularmente el enlace interno del hidrógeno.

La concentración de sal mineral disuelta en la fase rica en disolvente de las soluciones de trioxano-s - agua de este invento a 48°C puede ser aproximadamente de 1,6 % por peso máximo calculado como cloruro sódico en agua; a temperatura inferior la cristalización de trioxano-s tendrá lugar, sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de un agente de gas condensado, tal como el dióxido de carbono reducirá la solubilidad del cloruro sódico en él a un 0,1% por peso calculado como cloruro sódico en agua para la fase rica en disolvente en comparación a la solubilidad de 1,6 % en agua sin tal adición y además la

323477



temperatura de precipitación del trioxano-s en la fase se reduce a unos 30°C. Después de la separación de las fases salinas la recuperación del disolvente puede realizarse preferentemente por medio de una segunda extracción, tal como una extracción con gas condensable, a saber, dióxido de carbono. La adición hasta el orden de aproximadamente el 50% por peso en la fase rica en disolvente originará sustancialmente la inmiscibilidad del disolvente y el agua y la separación en dos fases con contaminación residual del agua por el disolvente siendo menor al 0,03% por peso y dentro de límites tolerables para el consumo humano y para uso agrícola e industrial, siendo recuperable el gas condensable, es decir el dióxido de carbono después de la separación del disolvente y el agua por medio de un ligero calentamiento y/o suelta de presión. El procedimiento de este invento puede realizarse completamente a casi la temperatura ambiente, es decir, entre unos 15°C y 40°C con la presión super-atmosférica siendo necesaria solamente para confinar los gases y vapores tales que contengan dióxido de carbono durante la extracción y para condensar y recuperarlo después que es liberado del agua producida. El procedimiento de este invento puede ser dirigido a presiones, o sub-atmosféricas o super-atmosféricas según pueda ser más ventajoso en vista de las condiciones particulares que existan en la instalación del proceso.

Tomando ahora como referencia la fig. 1. se muestra un gráfico esquemático de un procedimiento de es-

323477



te invento en el que el caudal de alimentación de agua salada 10 es introducido en la torre de extracción 11. La torre puede ser calentada o refrigerada por medios convencionales, que no se muestran, pero los cuales pueden comprender serpentines de calentamiento o refrigeración internos. Tiene que obtenerse una temperatura superior a la de la temperatura a la que suele tener lugar la cristalización de los componentes. El disolvente es introducido dentro de la torre 11 a través de la conducción 8 y un agente puede introducirse bien dentro del disolvente, bien dentro del agua de alimentación antes de entrar en la torre 11 o puede introducirse directamente por la conducción 9 dentro de la torre 11 como se indica. Para el uso del trioxano-s como disolvente y del dióxido de carbono como agente (en concentración del orden aproximado del 10 % por peso de la solución total) es suficiente una temperatura de 40°C en la torre 11 para evitar la precipitación de cristales de trioxano. En tales condiciones se obtendrá la presión total de vapor de unas 250<sup>±</sup> 40 libras por pulgada cuadrada. El contenido de la torre 11 es puesto en contacto íntimo y mutuo utilizando medios no mostrados, pero que pueden comprender la circulación en dirección contraria de los componentes por placas tamizadoras, compresión de la torre o sistemas por el estilo. Las dos fases forman en la torre 11 capas refinadas y de extracción también separadas, La fase superior (refinada si se usan los componentes mencionados) es bombeada por medio de la bomba 12 a la torre

323477<sup>23</sup>



de recuperación del disolvente 22 a través de la con-  
ducción 14. La fase inferior (extracto) es bombeada  
desde la base de la torre 11 por medio de la bom-  
ba 15 a la torre de extracción de la segunda etapa 16  
5 a través de la conducción 17. El disolvente es intro-  
ducido en la torre 16 a través de la conducción 8',  
y el agente es añadido a la base de la torre 16, a  
través de la conducción 9. El refinado y el extrac-  
to son bombeados desde la torre 16, que puede ser si-  
10 milar en estructura y funcionamiento a la torre 11,  
a través de las bombas 12' y 15' respectivamente. El  
refinado es vaciado a la conducción 14 y el extracto  
es conducido a través de la conducción 17' a la torre  
de lavado 20. El agente que se usa para lavar la frac-  
15 ción de agua es introducido en la torre 20 a través  
de la conducción 9''. Desde la torre 20, que puede ser  
similar en estructura a las torres 11 y 16, el refina-  
do es bombeado desde la parte superior de la torre  
de lavado 20 por la bomba 12'', a la torre de recu-  
20 peración 21 a través de la conducción 14' y el extrac-  
to es bombeado por la bomba 15'' a través de la con-  
ducción 14 a la torre de recuperación de disolvente  
22. En la torre de recuperación del disolvente 21, que  
puede ser estructuralmente similar a las torres de ex-  
25 tracción 11, 16 y 20, se introduce un segundo disol-  
vente que en la fig. 1 es el mismo material que el agen-  
te introducido en las torres de extracción 11, 16 y  
20; usando los componentes arriba mencionados el se-  
gundo disolvente es dióxido de carbono líquido y se  
30 introduce en la torre 21 a través de la conducción 9'''. .



323477

La fase de disolvente más densa es retirada de la torre 21 a través de la conducción 25 al calentador 26. La fase de agua menos densa es bombeada desde la parte superior de la torre 21 por la bomba 27 al calentador 28 a través de la conducción 29.

Un segundo disolvente es introducido dentro de la torre de recuperación de disolvente 22 de una forma similar a la mostrada para la torre 21. En la figura 1, se usa un gas condensado en diferentes concentraciones tanto como agente activador que como agente separador para realizar respectivamente la acción de mezclado de la mezcla de disolvente y agua en las torres. La fase de disolvente mas densa es retirada de la torre 22, en todos los aspectos materiales similar a la torre 21, a través de la conducción 30 dentro de la conducción 25 y calentador 26. La fase de agua salada (salmuera) menos densa es bombeada desde la parte superior de la torre 22 por la bomba 31 a través de la conducción 32 al calentador 33. Cada uno de los calentadores 26, 28 y 33 es calentado, utilizando medios no mostrados, hasta una temperatura suficientemente grande para vaporizar el segundo disolvente. La temperatura crítica del dióxido de carbono es de 31°C y el calentamiento puede no ser necesario bajo todas las condiciones de funcionamiento.

Los vapores liberados en los calentadores 26, 28 y 33 son encaminados (por la conducción 35 para el calentador 26) dentro del colector 36 que acaba en el refrigerador 37 donde los vapores son condensados



323477

y retirados por la conducción 38 dentro de la conducción 9 de formación del disolvente activador líquido. El refrigerador 37 puede incorporar etapas de compresor u otros medios según sea necesario para  
5 condensar, secar o bien convertir el disolvente recuperado en nuevamente utilizable. Si se hace funcionar el procedimiento a presión super-atmosférica, los medios que no se muestran, tales como agua salada concentrada (brine) y agua producida, accionados por  
10 turbinas pueden usarse para bombear el agua de alimentación dentro del proceso.

La salida de agua salada concentrada (brine) desde la base del calentador 33 puede ser recogida para recuperación de subproductos. La salida de disolvente  
15 procedente del calentador 26 es devuelta a través de la conducción 39 a la conducción de formación del disolvente 8 para re-uso. El agua dulce potable se obtiene desde la base del calentador 28 conteniendo  
20 menos del 0,05% de peso de sal y no más de aproximadamente un 0,03 en peso de disolvente si se usa el trioxano.

En el procedimiento ilustrado en la fig. 1, puede ser deseable el mezclar previamente y filtrar los componentes de alimentación antes de introducirlos en  
25 la torre de extracción 11 para eliminar las impurezas sólidas y cualquier precipitado de hidrato que pueda formarse a la adición al agua salina de los disolventes de extracción aunque tal precipitación no es sustancial.

30 La fig. 2 es un gráfico de cristalización para un

323477

23



sistema de agua-trioxano-s - dióxido de carbono en que el efecto de las pequeñas cantidades de dióxido de carbono al reducir el punto de congelación del trioxano-s se notará, es decir, el punto de congelación a la presión atmosférica es reducido desde 48°C a unos 15°C con adición de una cantidad del 50 % en peso de dióxido de carbono líquido, La temperatura crítica del dióxido de carbono es de 31°C, sin embargo, la solubilidad del dióxido de carbono en el trioxano-s es su-  
10 ficientemente grande para permitir que se disuelva en todas las soluciones o mezclas de agua - trioxano-s en todas las proporciones de disolvente factibles hasta aproximadamente el 20 % en peso del máximo utilizable en la torre 11 de la fig. 1, o hasta aproximada-  
15 mente el 50 % cuando es utilizable en las torres de recuperación.

Según se usa aquí, el término "agua potable" significa agua que tiene menos del 0,2 % por peso de contenido de sal mineral; agua salobre desde aproximada-  
20 mente el 0,2 % al 5 % por peso de contenido de sal mineral; agua del mar aproximadamente el 3,5 por peso de contenido de sal mineral; agua salada concentrada (salmuera, brine) superior al 3,5 por peso, aproximadamente, de contenido de sal mineral.

25 El término "gas condensable", como se usa aquí, significa bien una sustancia que tiene una temperatura crítica a o por encima de la gama de temperaturas utilizables en el procedimiento de esta invención, bien una sustancia gaseosa que puede ser disuelta en sol-  
30 ventos o agua usados en el procedimiento en la canti-

32347723



dad para producir el efecto deseado de mezclado o desmezclado de las fases líquidas.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de esta invención:

5

EJEMPLO I

25 ml. de agua del Océano Pacífico obtenida cerca de Los Angeles, California, que tenía un contenido de 3,4 % de contenido total de halógenos calculado como ClNa; 60 grs. de trioxano-s.

10

Los componentes arriba citados se colocaron en embudo de separación, calentado en un baño de agua hasta 61°C y removido hasta que se llegó a la disolución completa. El embudo y contenido fueron refrigerados hasta 51°C en el baño de agua con frecuente

15

agitación, apareciendo dos fases, la fase inferior tenía 58 ml de volumen y la fase supernadante 19 ml. de volumen. Las fases fueron separadas a 51°C después de lo cual la fase inferior fué refrigerada por

20

debajo de 48°C con la precipitación de cristales de trioxano-x. Se añadió un volumen igual de dicloruro de etileno a la fase inferior disolviendo todos los cristales de trioxano-s y libertando el agua ocluida que flotaba sobre una capa inferior rica en dicloruro de dietileno- trioxano-s. Las muestras de la

25

capa flotante de agua fueron retiradas por pipeta y lavadas con dicloruro de etileno para eliminar los vestigios residuales de trioxano-s después de lo cual fueron tituladas para cloruro con 0,1 de N AgNO<sub>3</sub>.

30

Las muestras obtenidas analizadas dieron por resultado un 1,8 % en peso de halógenos calculado como

323477



C1Na.

EJEMPLO II

50 ml. de disolución de C1Na en agua, al 3,5 %  
de peso; 121 gms. de trioxano-s;

5 Los componentes arriba citados se colocaron en un embudo separador de 300 ml. a 61°C y se disolvieron completamente en una fase agitándolos (removiéndolos). El volumen total de la disolución fue de 155 ml. El contenido del embudo fue refrigerado en un baño de  
10 agua lentamente, agitándolo frecuentemente y se observó que se separaba en dos fases al reposar. Se observaron los volúmenes de las fases; a 57° C, la fase inferior 110 ml.; a 52° C., 100 ml.; y a 48° C tuvo lugar la cristalización de trioxano-s. La temperatura del embudo y del contenido se elevó a 57° C.  
15 por calentamiento en un baño de agua con agitación. A 57° C la fase inferior de 110 ml. fue retirada a un segundo embudo separador. Un volumen de 40 ml. de la capa superior restante fue lavado con un volumen  
20 igual de dicloruro de etileno con la aparición de una capa de salmuera flotando sobre una capa inferior rica en trioxano-s - dicloruro de etileno. La capa inferior fue retirada del primer embudo y la capa de salmuera restante del embudo fue lavada de nuevo con di  
25 cloruro de etileno para eliminar los vestigios de trioxano-s. Después de retirar la segunda capa de lavado de dicloruro de etileno, la capa de salmuera (de fuerte concentración de sal) remanente, de 21 ml. de volumen fue titulada con 0,1 N AgNO<sub>3</sub>. Se encontró que contenía 4,5 % en peso de C1Na. La temperatura del se-

30

323477



gundo embudo fué ajustada a 55°C. Aparecieron dos capas. La capa inferior fué retirada y tratada como en el ejemplo I. La capa supernadante fué lavada y analizada en la forma de la capa supernadante del primer embudo. La capa de salmuera de 11 ml. de volumen formada en la fase supernadante de 15 ml. en volumen procedente del segundo embudo contenía el 4,0% en peso de ClNa. y la capa de salmuera de 19 ml. en volumen formada en la fase inferior de 95 ml. de volumen procedente del segundo embudo contenía 1,7 % en peso de ClNa cuando fué titulada con 0,1 N AgNO<sub>3</sub>.

Extracciones adicionales de soluciones de ClNa. en agua al 3,5 % en peso fueron dirigidas independientemente de la misma forma y con las proporciones del ejemplo II con cada uno de los siguientes disolventes reemplazando el trioxano-s ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O}$ ) para -dioxano ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2$ ), y 1-3-5 trimetil trioxano (paraldehído). El agua producida de concentrada salina equivalente en uno y otro caso fué sustancialmente menor que el producto obtenido en el ejemplo II y en cada uno de ellos la hidrólisis del disolvente de extracción y la aparente toxicidad del producto de descomposición fueron mayores que las del trioxano-s en el ejemplo II. Los disolventes que pueden preferirse a los dos ultimamente citados disolventes incluyen 1, 3, 5, trioxepano, 1, 3, 5, trioxano-s, 2 oxy; 1, 3, 5, trioxano-s, 2, 4, 6, trioxy, y sustituyentes de mono-metil y mono-etil de cada uno de dichos disolventes hidro-carbonados: los disolventes pueden

323477

23



usarse en combinación con el tetraoxocano (CH<sub>2</sub>-O-  
CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O) o sustituyentes de alquiles infe-  
 riores. La estabilidad de cada uno de dichos disol-  
 ventos fué menor a temperaturas elevadas y en condi-  
 5 ciones hidrolizantes que para el trioxano-s y ningun-  
 o es preferido para el uso en el método que se des-  
 cribe aquí.

La precipitación y separación de las fases con  
 trioxano-s dirigida como en el ejemplo II, pero a pre-  
 10 siones incrementadas hasta 1500 libras por pulgada cua-  
 drada no afectaron materialmente los volúmenes de las  
 fases y se halló que las composiciones de las fases  
 era similares a las del ejemplo II en contenido de  
 ClNa.

15 Los procedimientos de este invento pueden reali-  
 zarse por métodos de extracción continua múltiple.

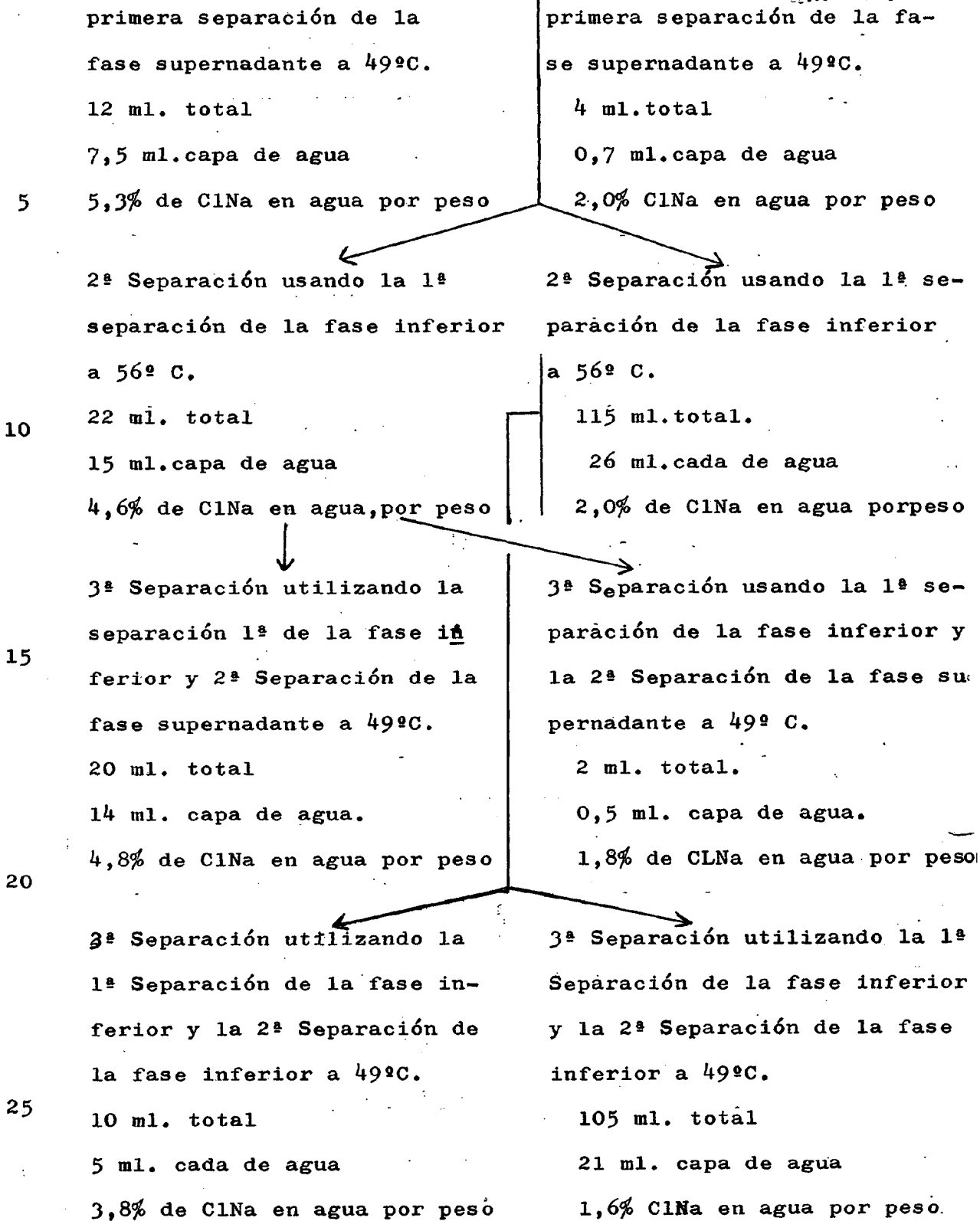
EJEMPLO III

50 ml. de solución de ClNa en agua al 3,5 del  
 peso. 120 gms. de trioxano-s.

20 Se siguió el procedimiento de extracción preci-  
 pitativa del Ejemplo II siendo realizadas extraccio-  
 nes adicionales en la forma descrita decada fase in-  
 ferior del segundo embudo y de la fase supernadante  
 del primer embudo.

	<u>Fase Supernadante</u>	<u>Fase inferior</u>
25	1ª Separación a 61°C.	1ª Separación a 61°C.
	16 ml. total	137 ml. total
	8,3 ml. capa de agua	40 ml. capa de agua
	↓	
30	2ª Separación usando la	2ª Separación usando la

323477



EJEMPLO IV

30 25 ml. de solución de ClNa en agua al 3,5 % por peso.

323477



60 gms. de trioxano-s.

Los componentes citados arriba fueron colocados en un embudo de separación a 54°C, y después de agitados y disueltos se observó que se separaban en una fase supernadante de 30 ml. de volumen y una fase inferior de 50 ml. Se siguió el procedimiento del ejemplo II enfriando el embudo y a 51°C se separó una fase inferior de 49 ml. de volumen. El trioxano-s fué extraído de las fases separadas por doble lavado con dicloruro de etileno, en la forma descrita en el ejemplo II para producir capas de agua de 7 ml. de volumen con 1,8 % de ClNa por peso en la fase inferior y 16 ml. de volumen con 4,6 % de ClNa por peso en la fase supernadante.

15

EJEMPLO V

56 gms. de trioxano-s.

30 gms. de agua salada con 3,4% de contenido de sal por peso, calculada como ClNa:

Los componentes arriba citados fueron colocados en un embudo separador de acero inoxidable y disueltos por calentamiento a 60° C., con agitación, después de lo cual el embudo fué cerrado herméticamente para sujetar la parte superior; se introdujeron 6 ml. de dióxido de carbono líquido en el contenido del embudo a través de una válvula y el embudo y el contenido se sumergieron después en un baño de agua y se enfriaron a 41°C. La presión dentro del embudo a esta temperatura era de 300 libras por pulgada cuadrada. Se formaron dos capas líquidas en el embudo sin precipitado de fase sólida (la pre-

30

323477



5 cipitación ocurriría a unos 39°C.) y después de agitar el embudo y el contenido se obtuvo el equilibrio entre fase dejando reposar el embudo durante cinco minutos. Se tomó una muestra de 17 ml. procedente de la capa inferior a través de una válvula situada en la base del embudo. Se lanzó la muestra procedente del embudo a una cámara menor sellada en la que se liberó la presión después de que el embudo fue cerrado herméticamente de nuevo. Se añadió un volumen igual de dicloruro de etileno a la muestra haciendo que el agua disuelta apareciese como una capa supernadante. Después de separar la capa de agua se lavó de nuevo (la muestra) con un volumen igual de dicloruro de etileno y fue analizada con respecto a su contenido de halógenos por medio de la titulación con 0,1 de solución de  $\text{AgNO}_3$ . La titulación mostró el 0,08 % de halógeno, por peso calculado como  $\text{ClNa}$  en el agua que tenía aproximadamente 2 ml. de volumen.

EJEMPLO VI

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo V con el baño de agua a la temperatura de 55°C. El agua obtenida procedente de la muestra retirada del embudo contenía 0,35 % por peso de halógeno calculado como  $\text{ClNa}$ . La proporción del agua en la muestra fue mesuradamente más alta que la del ejemplo V.

EJEMPLO VII

30 Se siguió el procedimiento del Ejemplo V. para obtener una muestra. Se omitió el lavado de la muestra con dicloruro de etileno. Después de retirar la muestra no fue soltada la presión superatmosférica,

323477

23



pero se refrigeró la muestra hasta 23°C. aproximadamente y se introdujo como líquido dióxido de carbono adicional hasta que formó ligeramente con exceso el 20 % del peso de la muestra siendo la presión super-atmosférica aproximadamente de 650 p.s.i.g. (libras por pulgada cuadrada). Después de agitar la muestra se formaron dos capas líquidas y la capa de disolvente más densa se retiró de la muestra. La capa restante de agua, supernadante fué lavada múltiplemente con volúmenes iguales dióxido de carbono líquido. Después de tres lavados se halló que el agua contenía el 0,03 % del peso de trioxano-s y el 0,05 por peso de halógeno calculado como ClNa. La proporción de agua en la mezcla fué similar a la del Ejemplo V.

15

EJEMPLO VIII

Se siguió el ejemplo V excepto que la temperatura del embudo se ajustó a 32°C. y se introdujo un total de 17 ml. de dióxido de carbono líquido al embudo para proporcionar una presión total de vapor de 1060 libras por pulgada cuadrada. Se retiró una muestra del embudo y se refrigeró a 30°C. condensando el dióxido de carbono mientras se introducían 15 ml. de dióxido de carbono líquido adicional para mantener la presión de vapor. Después de separar las dos fases que se formaron en la muestra y de lavar tres veces sucesivas con dióxido de carbono líquido, se determinó el contenido de halógenos por titulación con 0,1 N AgNO<sub>3</sub> y se halló que era menor que en el Ejemplo VII.

25

EJEMPLO IX

30 70 gms. de monometil trioxano.



323477

23 FEB 1955

32 gms. de agua del mar.

Los componentes arriba indicados se mezclaron intimamente a 25°C. Después de dejar reposar la mezcla durante cinco minutos, las dos fases que aparecen en la mezcla se separan y se introducen en embudos separatorios independiente, de acero inoxidable. El óxido nitroso se introduce dentro del contenido de cada uno de los embudos hasta que se obtiene una presión de 400 libras por pulgada cuadrada. Después de mezclar completamente los contenidos, el contenido de cada embudo se separa en dos fases. Una muestra tomada de la base del embudo que contiene la fase inferior de la mezcla inicial se lava dos veces con óxido nitroso y es analizada con respecto al contenido de halógenos por medio de la titulación con 0,1 N AgNO<sub>3</sub>. Se halló que el contenido de halógeno calculado como ClNa era inferior al 0,1 % de la solución de agua.

El procedimiento del ejemplo IX puede repetirse usando trioxepano 1, 3, 5, o trioxano-s 1, 3, 5, trioxy, 2. 4. 6. para producir resultados similares a los del Ejemplo IX. El monometil y el monoetil sustituyentes del dioxano, trioxano-s y trioxepano pueden usarse igualmente con resultados similares y a temperaturas inferiores de las que son plosibles con disolventes no sustituidos, pero con una hidrólisis algo mayor del disolvente.

EJEMPLO X

- 20 gms. de aga salada (1,6 % de ClNa).
- 40 gms. de trioxano-s
- 30 20 gms. de trioxepano.

323477

23



Los componentes arriba indicados a 18° C son colocados en un embudo separador y mezclados íntimamente. Después de dejar que el embudo repose durante cinco minutos, las dos fases que aparecen se separan y la fracción de la fase inferior se mezcla con un volumen igual de dicloruro de etileno. Las fases de agua y disolvente que aparecen se separan y el agua se lava dos veces con volúmenes iguales de dicloruro de etileno a 18°C; El contenido de halógenos calculado como ClNa se determina por titulación con 0,1 de N AgNO<sub>3</sub>. El contenido de halógenos es inferior al 0,3 % por peso de la solución de agua. La fracción de la fase inferior en el embudo separador constituye dos tercios del volumen total original y aproximadamente de un 10 a un 15 % de la fase inferior fué agua absorbida.

EJEMPLO XI

Se repite el procedimiento del ejemplo X y se introducen 6 ml. de dióxido de carbono líquido dentro del embudo separador antes de mezclar los componentes. El agua extraída es de volumen similar al del Ejemplo X, y tiene un contenido de halógenos calculado como ClNa de menos del 0,1 % por peso de la solución de agua.

EJEMPLO XII

30 gms. de agua del mar.

30 gms. de tetraoxocano.

30 gms. de trioxepano-s

Los componentes arriba indicados a 18°C, se colocan en un embudo separador y se mezclan íntimamente.

3234773



Después de dejar que el embudo repose durante cinco minutos, las dos fases que aparecen se separan y la fracción de la fase inferior se mezcla completamente con un volumen igual de difluorodichlorometano en un embudo separador, de acero inoxidable, herméticamente cerrado a 25°C. y 90. libras por pulgada cuadrada. Después de que el embudo y el contenido reposan durante cinco minutos se retira una muestra de la fase superior que se forma en el embudo y se lava dos veces con difluorodichlorometano condensado y se analiza el contenido de halógenos por titulación con 0,1 N AgNO<sub>3</sub>. Calculada como ClNa el contenido de halógenos es menor del 0,4 % por peso de la solución de agua.

Los gases condensables generalmente y en particular otros miembros de aquéllos vendidos comercialmente como "freon", tal como, por ejemplo, el trifluoromonoclorometano pueden usarse como agentes separadores en el procedimiento de este invento. Los disolventes halogenados son también generalmente adecuados como agentes separadores aquí.

El procedimiento del Ejemplo XII se repite a 25°C usando meta-dioxano y trioxano-s en lugar de tetraoxecano y trioxepano. El contenido de halógenos calculado como ClNa es menor del 0,5 % por peso de la solución de agua.

Es posible en los procedimientos de este invento donde se usa el trioxano como disolvente el concentrar la salinidad de la fase rechazada hasta aproximadamente el 8,0 % por peso de ClNa en el agua, y puede

323477

23



contarse con similares concentraciones con otros disolventes aquí descritos. La acción sinérgica de los disolventes puede proveerse usando múltiples disolventes en combinación, a saber, trioxano-s y trioxepano como se muestra en el Ejemplo X, para producir agua potable en mayor cantidad que la que puede obtenerse con el uso de cada disolvente sólo con los disolventes dados, y la gama de las temperaturas de los procesos puede aumentarse considerablemente de forma que el agua del mar a la temperatura ambiente pueda ser elaborada sin calentamiento, siendo reducida la gama de congelación de la mezcla de disolventes por el trioxepano-s que se congela a 4°C.

EJEMPLO XIII

15 35 ml. de solución al 26 % del peso de ClNa en agua.  
7,5 gms. de trioxano-s

Los componentes arriba indicados se colocaron en un embudo separador a 55°C y fueron agitados. Apareció una fase supernadante de 2 ml. rica en trioxano y se observó sal cristalina en la fase inferior. Al enfriamiento a 48°C los cristales de trioxano-s se precipitaron. Al calentar los componentes en un baño de agua a 64°C la fase supernadante rica en trioxano se redujo a  $\frac{1}{2}$  ml. o menos mientras una cantidad estimada de  $1\frac{1}{2}$  ml. de cristales de ClNa en la base del embudo. Se añadieron  $7\frac{1}{2}$  gms. de trioxano-s y se elevó la temperatura a 68°C. y se agitó el contenido, Después de dejar en reposo la mezcla, se retiraron del fondo del embudo aproximadamente 2 ml. de cristales de ClNa y se lavaron con acétona, se secaron y se ha-

20

25

30

323477

23



116 que pesaban 1,5 gms.

EJEMPLO XIV

5 Se colocaron 168 gms. de trioxano-s en embudo separador y se fundieron a 62°C. en un baño de agua.

10 Se añadieron 7 cc. de solución de ClNa en agua al 3,5 % por peso, al embudo mientras la temperatura se mantenía aproximadamente a 55°C. A la adición de cada gota de solución salina se observó que se precipitaban en el embudo cristales de sal. El agua apareció estar completamente absorbida.

15 Se añadieron 2 cc. de solución de ClNa en agua al 3,5 % por peso siendo observada la disolución de todos los cristales de sal en la vasija con aparición de una segunda fase líquida como gotitas en el contenido del embudo. La separación de la fase dispersa como una capa supernadante no fué realizada por medio del reposo y la diferencia de densidad entre las fases no fué suficiente para causar la separación de las capas hasta que la fase rica en sal estuviese más diluída. Este método de extracción fué considerado menos satisfactorio que la adición de disolvente a la solución salina como en los ejemplos precedentes.

25 La precipitación y separación de las fases dirigida de la forma del ejemplo II, pero a presiones incrementadas a 1500 p.s.i. no afecta materialmente a los volúmenes de las fases y se halló que las composiciones de las fases eran similares a las del Ejemplo II en contenido de ClNa.

30

323477 23



5 El término "oxa-cyclic" - oxa-cíclico- según se usa aquí, significa compuestos orgánicos cíclicos consistentes en carbono y oxígeno como miembros cíclicos y todo el resto de la nomenclatura está de acuerdo con lo prescrito en la Nomenclatura de Química orgánica, 1957, Publicaciones Científicas Butterworth's, Londres, 1958, que incorpora la nomenclatura aprobada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

10 Los datos físicos y químicos para los compuestos oxy-cíclicos incluyendo la preparación se describen en Formaldehído, Walker, 3ª Edición, Reinhold Publishing Co. Inc. N. Y., 1964.

15 Si bien se han descrito ciertos ejemplos para los fines ilustrativos del invento, se ha de comprender que a los expertos en la materia se les ocurrían variaciones diversas y que el invento no está limitado por los ejemplos ilustrados.

N O T A

20 Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose la prioridad de las Patentes depositadas en Estados Unidos el 23 de Febrero de 1.965, bajo el nº 434.686, y el 3 de Mayo de 1.965 bajo el nº 452.650, los puntos siguientes:

25 1.- Un procedimiento para purificar soluciones acuosas impuras, que comprende las etapas de contacto preferentemente en múltiples veces, en condiciones para realizar la miscibilidad incompleta con ella y formación de fases plurales, una cantidad de por  
30

323477

23



lo menos un disolvente oxy-cíclico con porción con-  
 figurada molecular cíclica que comprende enlaces eté-  
 ricos (-C-O-C), opcionalmente con contacto adicio-  
 nal por una pequeña cantidad de gas condensable, una  
 5 de cuyas fases plurales formada comprende la propor-  
 ción menor de dicho contenido impuro con respecto al  
 contenido de agua en ella que la proporción en di-  
 cha solución acuosa que está siendo purificada, fa-  
 ses separadas haciendo entrar en contacto preferi-  
 10 blemente múltiples veces dicha fase que comprende la  
 proporción menor de contenido impuro con por lo me-  
 nos un segundo disolvente bien para formar un azeo-  
 tropo o bien para formar fases separadas de agua y  
 disolvente oxy-cíclico de la misma y después desti-  
 15 lación de dicho azeotropo o separación de dichas fa-  
 ses de agua y disolvente oxy-cíclico y preferible-  
 mente evaporación de dicho gas para proporcionar agua  
 purificada.

20 2.- UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES  
 ACUOSAS IMPURAS.

Todo conforme se describe en la memoria que an-  
 tecede, se ilustra como ejemplo de ejecución en los  
 planos unidos a ella y se reivindica en su Nota.

25 Esta memoria consta de veintisiete hojas folia-  
 das y escritas a máquina por una sola cara y planos  
 que la acompañan.

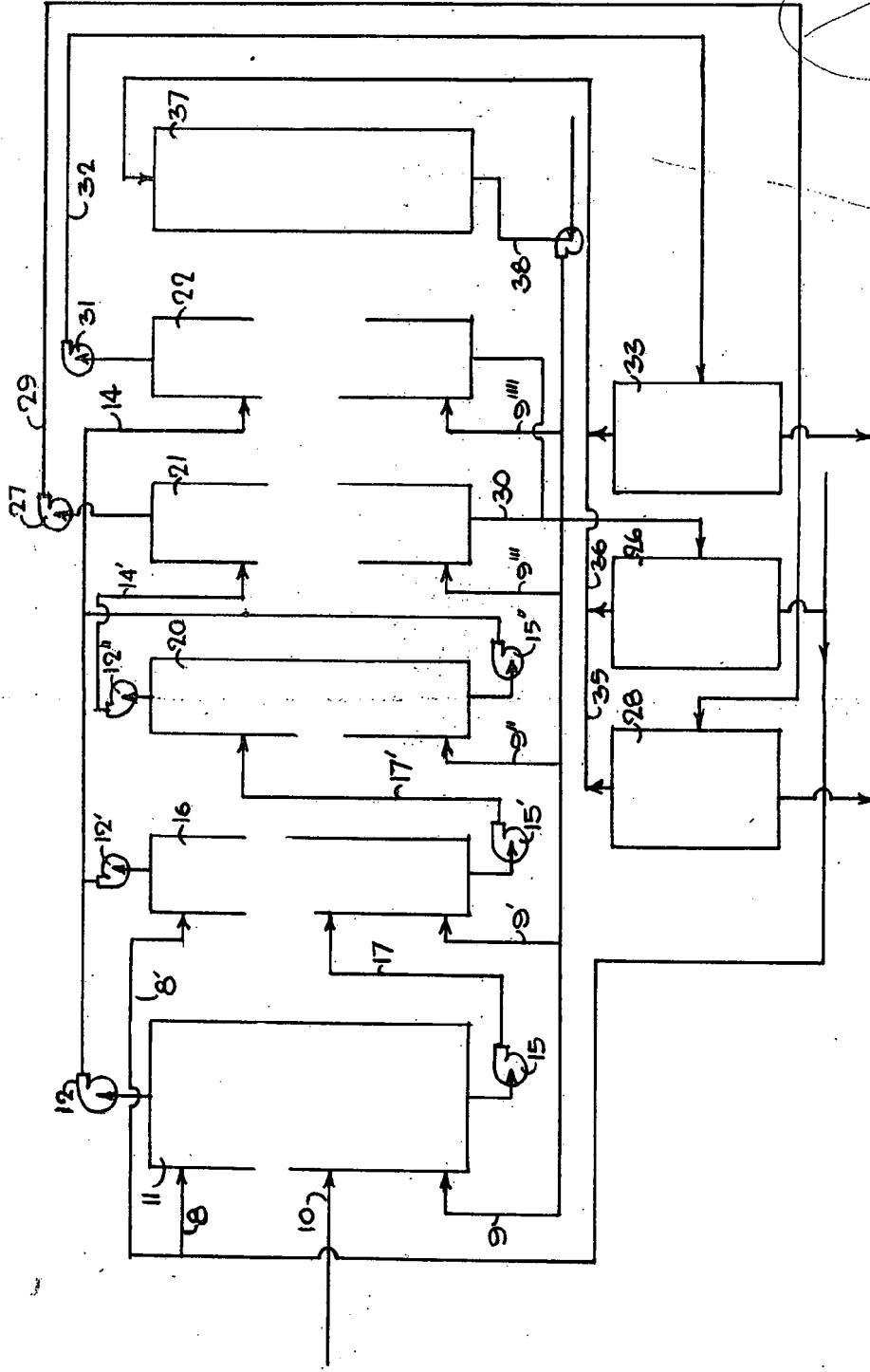
Madrid, 23 de Febrero de 1.966  
 P. A. de RALPH W. BUETOW

ERNESTO BOTEILLA MONTOYA  
 P. F.



323477

FIG. 1



ESCALA VARIABLE  
 MARCA 20 FEB. 1962  
 ERNESTO BOTELLA MONTOYA  
 P. 2.



323477

ES CALIFICABLE  
Desde 23 FEB 1966  
SECRETARÍA DE ESTADO  
MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

FIG. 2

